RECHERCHES ANALITIQUES

SUR

LA CRÈME DE TARTRE SOLUBLE

PAR L'ACIDE BORIQUE,

PRÉSENTÉES A L'ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE;

PAR EUGÈNE SOUBEIRAN DE PARIS,
PHARMACIEN EN CHEF DE L'HOPITAL DE LA PITIÉ.

Ut desint vires, tamen est laudanda voluntas.
Ov., lib. IV. El. 4.



PARIS.
IMPRIMERIE ET LIBRAIRIE DE C. J. TROUVÉ,
RUE DES FILLES SAINT-THOMAS, N° 12.

1824.

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM.

Orfila.
Guilbert.

DIRECTEURS DE L'ECOLE DE PHARMACIE.

MM.

Vauquelin.
Laugier.
Cheradame, (Trésorier.)

PROFESSEURS DE L'ECOLE DE PHARMACIE.

MM.

Bouillon-Lacrange. . Henry.	pour la Chimie.
Nachet. . . . . . . Bouriat.	pour la Pharmacie.
Robiquel. . . . . . Pelletieb.	pour l'Histoire Naturelle.
Guiart. . . . . . . Clarion.	pour la Botanique.

A MON PÈRE

ET

A MA MERE.

A Monsieur

HENRY, professeur à l'Ecole de pharmacie de Paris, membre titulaire de l'Académie de Médecine, chef de la Pharmacie centrale des Hôpitaux et Hospices civils de Paris.

E. SOUBEIRAN.

RECHERCHES ANALITIQUES

SUR

LA CRÈME DE TARTRE SOLUBLE

PAR L'ACIDE BORIQUE.



La nature chimique de la crème de tartre soluble, a été l'objet des recherches de plusieurs chimistes, et cependant nous n'avons encore aucune donnée certaine sur sa véritable composition. La cause paroît en résider dans la difficulté inhérente au sujet même. Les corps que l'on met en présence et ceux qui résultent de leur réaction mutuelle, étant tous solubles, bien qu'à des degrés différens, il est extrêmement difficile d'isoler les divers produits de l'opération; d'autre part, le phénomène presque inexplicable de la volatilisation de l'acide borique dans son contact avec l'eau bouillante, et les rapports de propriétés qui appartiennent aux sels formés par l'acide tartrique et l'acide borique, viennent accroître la difficulté, et ne permettent d'arriver aux résultats desirés, que par des voies plus ou moins indirectes. Cependant l'utilité de la crème de tartre soluble dans la pratique médicale, faisoit desirer de connoître avec certitude sa véritable nature chimique. L'art réclamoit également un procédé plus exact que ceux usités jusqu'à ce jour et qui fournit un produit d'une solubilité plus complète. Cette étude se rattachant à la chimie pharmaceutique, je la choisis pour sujet de la thèse que je devois présenter à l'Ecole de pharmacie. J'ai dû profiter des expériences des chimistes qui m'ont précédé. Les travaux de MM. Destouches, Meyrac, Thévenin, Vogel, m'ont fourni des matériaux utiles; j'ai cherché

à préciser les résultats, en m'assurant de la vérité, quand les expériences étoient contradictoires, et en les appuyant de nouvelles recherches quand elles ne m'ont pas paru suffire à l'établissement d'une théorie certaine ; j'ai dû regretter que le Mémoire de M. Vogel ne me fût connu que par l'extrait que M. Boullay en a donné dans le Journal de Pharmacie ; et si je n'ai pas consulté le travail de M. Lartigues, c'est qu'il m'a été impossible de me le procurer ; mais comme il a été fait antérieurement à tous les autres, j'ai pu croire que ses successeurs avoient profité de ses expériences, et cette perte m'est devenu moins sensible.

Après avoir recherché tout ce qui avoit été fait sur la crème de tartre soluble, j'ai pu me livrer à de nouvelles recherches en répétant les expériences déjà faites, pour en constater l'exactitude, en les variant de diverses manières pour m'assurer de la vérité des résultats, et en les multipliant pour éclairer la théorie chimique. Une tâche aussi difficile auroit demandé des mains plus exercées, et si j'ai pu jeter quelque jour sur l'histoire de la crème de tartre, je ne puis me dissimuler qu'on pouvoit arriver à des résultats plus satisfaisans ; et je n'ose me flatter d'avoir mérité le suffrage de l'Ecole de Pharmacie. En lui présentant aujourd'hui le résultat de mes recherches, peut-être me suis-je acquis quelques droits à son indulgence, en entreprenant, pour lui complaire et sans consulter mes forces, un travail qu'elle m'avoit dicté. Mais si, portant un regard de bienveillance sur un premier essai, et y reconnoissant le fruit de leurs savantes leçons, mes juges se complaisoient à encourager mes efforts, leur approbation seroit pour moi un engagement de redoubler de zèle, pour me rendre digne un jour de la mériter.

Qu'il me soit permis, surtout, de témoigner toute ma reconnoissance à M. Henry ; en lui faisant hommage de cet opuscule, j'ai voulu lui en donner un témoignage public. Dans sa bienveillante

bonté, il a mis à ma disposition tout ce qui pouvoit contribuer au succès de mes recherches, et si quelques résultats utiles sont venus couronner mes efforts, mon seul mérite est d'avoir su profiter de ses leçons, et je me plais à reconnoître tout ce que dois à ses conseils.

J'ai détaillé avec soin toutes les précautions dont j'ai usé dans mes expériences. N'ayant acquis aucun droit à la confiance des chimistes, je n'avois que ce moyen de les mettre à même de juger mon travail. Aussi n'ai-je pas craint de multiplier les détails, surtout lorsqu'il s'est agi d'expériences d'un intérêt majeur. Je les ai toutes répétées plusieurs fois; mais je me suis contenté de rapporter la moyenne des résultats, quand ils étoient d'ailleurs peu différens les uns des autres.

Toutes les fois que je me suis servi de filtres, ils avoient préalablement été lavés à l'eau bouillante, puis séchés par un séjour prolongé à une chaleur de cent degrés. J'ai été aussi avare que possible de leur emploi, auquel j'accordois peu de confiance, en raison de la facilité avec laquelle ils absorbent l'humidité d'une atmosphère chargée de vapeurs, et de la déperdition qu'ils peuvent éprouver par le passage des liqueurs acides. J'ai préféré, toutes les fois qu'il me l'a été possible, de séparer les liquides par décantation à l'aide d'une pipette, et de dessécher le résidu dans un vase de platine ou de porcelaine taré et incapable de changer de poids pendant l'opération.

Je n'ai jamais fait usage que de matières dont la pureté m'étoit connue. J'y trouvois le double avantage de pouvoir compter sur le résultat de mes expériences, et d'apprécier avec plus de certitude et de facilité les phénomènes chimiques des opérations.

Quand je me suis servi du calcul pour établir quelque théorie, ou examiner la coïncidence des résultats analitiques et théoriques, je me suis toujours basé sur les compositions données par M. Ber-

zelius, « dans les tables de son excellent ouvrage sur les proportions chimiques, en rectifiant toutefois quelques erreurs de chiffres qui s'y sont glissées. C'est ainsi que le poids de l'atome de crème de tartre cristallisée est porté dans les tables à 4742,66, tandis qu'il est réellement de 4734,33, nombre formé par les poids réunis des atomes simples composans, savoir :

Un atome potasse.	1179,83
Quatre atomes acide tartrique.	3329,63
Deux atomes d'eau.	224,87
Poids de l'atome de crème de tartre. . . .	4734,33

J'ai divisé, à l'exemple de mes prédécesseurs l'étude, de la crème de tartre soluble en deux parties. Dans la 1[re], j'ai recherché l'action de l'acide borique sur l'acide tartrique; dans la 2[e], j'ai voulu me rendre compte des phénomènes produits par l'acide borique sur le bitartrate de potasse. Avant de rapporter les expériences qui me sont propres, j'ai placé à la tête de chaque chapitre un résumé de ce qui avoit été fait. Enonçant les faits sans les discuter et rapprochant des expériences souvent contradictoires, je n'ai pas tenté de démontrer par le raisonnement quels étoient les travaux les plus dignes de confiance : mais ayant, dans le cours de mes recherches, répété toutes les expériences qui avoient déjà été faites, j'ai cru devoir n'établir le véritable état des choses que dans les conclusions qui terminent chacune des parties qui m'ont successivement occupé.

De l'action chimique réciproque des acides borique et tartrique.

M. Thévenin (1) et M. Vogel (2) sont en quelque sorte les deux seuls chimistes qui se soient occupés de l'action réciproque des acides borique et tartrique. Prouver qu'ils sont susceptibles de s'unir chimiquement, seroit jetter un grand jour sur la nature de la crème de tartre soluble, puisque, s'il s'opéroit véritablement une combinaison entre les deux acides, la connoissance de ce fait permettroit d'apprécier la cause du changement de solubilité de la crème de tartre, produit par une addition convenable d'acide borique. Mais, raisonnant sur les mêmes faits, les deux chimistes en ont tiré des conclusions tout-à-fait opposées : aussi la comparaison de leurs travaux ne présente à l'esprit rien de précis et de satisfaisant.

M. Thévenin admet qu'il se forme une véritable union chimique entre l'acide tartrique et l'acide borique, et il se fonde sur les résultats suivans :

1°. La dissolubilité de l'acide borique est augmentée par l'acide tartrique. Si, en effet, on dissout comparativement de l'acide borique dans une dissolution bouillante d'acide tartrique et dans de l'eau distillée à 100 degrés, il se sépare moins d'acide borique par le refroidissement dans le premier cas que dans le second;

2°. En mêlant de l'acide tartrique et de l'acide borique pulvérisés et les exposant à un air humide, la matière se liquéfie en peu de temps, tandis que l'acide tartrique et l'acide borique, pris séparément, ne présentent rien de semblable ;

3°. En séparant, dans l'expérience précédente, la matière li-

(1) Thèse présentée à l'Ecole de Pharmacie, août 1816.

(2) Journal de Pharmacie, tome II

quide de la portion d'acide borique qui s'est précipitée, elle fournit par la calcination, un résidu d'acide borique;

4°. En chauffant ensemble de l'acide tartrique et de l'acide borique, tous deux cristallisés, la matière se liquéfie et forme une pâte qui se dessèche au feu et est déliquescente;

5°. La décomposition spontanée de l'acide tartrique, dissous dans l'eau, est beaucoup plus lente quand il est mêlé d'acide borique.

Tels sont les faits sur lesquels M. Thévenin appuie l'existence d'une combinaison entre les deux acides. M. Vogel, de son côté, sans attaquer aucun des résultats précédens, les considère sous un point de vue tout différent, et ne pense pas qu'on puisse s'en servir pour démontrer qu'il y a réaction chimique entre les deux acides. « Quand le mélange des deux acides a attiré l'humidité de l'air, dit M. Vogel, on peut fort bien en opérer le départ au moyen de l'eau froide. Si l'on se sert d'eau bouillante, tout est dissous et l'acide borique se précipite seul à zéro. La liqueur ne retient qu'un peu d'acide borique, ce qu'il faut attribuer à sa propre solubilité.

» La combinaison opérée par la chaleur est une mauvaise preuve, car l'acide tartrique, fondu dans son eau de cristallisation, présente le même phénomène.

» La méthode de juger de la combinaison chimique de deux corps, par la liquéfaction de leur mélange, est très-vicieuse, car en mêlant parties égales d'acide tartrique et de sulfate de soude, il en résulte un mélange liquide, ce qu'on ne peut attribuer à l'affinité réciproque de ces deux corps. »

Le vague que laissent dans l'esprit des opinions aussi contraires que celles que je viens d'exposer, ne pouvoit être dissipé que par de nouvelles expériences. Il étoit indispensable de s'assurer de la véritable nature du résultat en répétant les expériences précédentes, en

les variant et en augmentant le nombre pour pouvoir saisir la vérité. Il s'agissoit en premier lieu de constater l'existence d'un composé chimique d'acide tartrique et d'acide borique, et, si l'on arrivoit à le former, il restoit à en étudier les principales propriétés. C'est vers ce double but que j'ai dirigé mes recherches.

Je commençai par me procurer de l'acide tartrique et de l'acide borique purs, savoir : l'acide tartrique, en purifiant des cristaux de cet acide par la litharge, et l'acide borique, en séparant le sulfate de soude par des cristallisations multipliées, et enfin la matière grasse et l'acide sulfurique par la fusion à une haute température. Je le fis dissoudre de nouveau et cristalliser. Il se présentoit alors sous la forme de prismes aiguillés et ne donnoit, par la baryte, aucun indice de la présence de l'acide sulfurique ou des sulfates.

En réfléchissant aux moyens de prouver la combinaison des deux acides, si réellement elle pouvoit s'effectuer, la première idée qui se présenta à mon esprit, fut de répéter la première expérience de M. Thévenin, en ne négligeant aucune des ressources que pouvoient me procurer l'emploi de matériaux purs et la détermination exacte des proportions dans lesquelles la dissolution se faisoit. En me servant comparativement, comme M. Thévenin l'avoit fait lui-même, d'eau pure et d'une dissolution d'acide tartrique, en opérant à des températures constantes et y laissant les matières exposées assez long-temps pour que la réaction pût être parfaite, j'espérois que, si véritablement il s'opéroit une combinaison chimique, ce seroit en des proportions telles qu'il existeroit un rapport simple entre les composans, ou du moins entre leurs principes élémentaires ; mais les nombreuses expériences que j'ai tentées à ce sujet, m'ont donné constamment des résultats qui ne pouvoient s'accorder avec cette manière de voir, et je me suis vu forcé de renoncer à cette voie de combinaison. Je me contenterai de rapporter ici une de ces expériences, pour faire connoître la

manière dont j'ai opéré. Mais je donnerai d'abord les résultats théoriques où j'ai été conduit en les multipliant :

1°. L'acide tartrique augmente la solubilité de l'acide borique ;

2°. La solubilité de l'acide borique est comparativement plus grande, à mesure que la solution d'acide tartrique est plus concentrée ;

3°. L'augmentation de solubilité de l'acide borique n'est pas en raison de l'augmentation de la quantité d'acide tartrique, c'est-à-dire, qu'en doublant ou triplant la quantité d'acide tartrique, on augmentera la solubilité de l'acide borique, mais non du double ou du triple de ce qu'elle étoit avec la première dose d'acide tartrique.

Quatre grammes d'acide borique et 50 grammes d'eau distillée furent introduits dans un flacon, et celui-ci fut descendu dans une cave, où il resta exposé pendant vingt-quatre heures à une température de + 5',2°. Au bout de ce temps, la liqueur fut jetée sur un filtre dont le poids étoit de 1,15 grammes. Le filtre et l'acide pesoient, après leur dessication, 3,47 grammes, ce qui, soustraction faite du poids du filtre, donne 2,32 grammes d'acide borique, qui n'ont pas été dissous ; mais il faut retrancher de ce nombre l'augmentation de pesanteur du filtre, déterminée par la portion de solution borique, dont il s'est trouvé empreigné. Il fut facile de l'apprécier, en versant sur un second filtre semblable la liqueur chargée d'acide borique qui avoit traversé le premier. La pesanteur de ce filtre de comparaison fut augmentée de 0,04 grammes qu'il faut retrancher de 2,32 grammes pour avoir la quantité d'acide non dissous. Or, puisqu'il en avoit été employé 4 grammes, les 50 grammes d'eau distillée en avoient dissous 1,72 grammes.

L'expérience suivante fut faite comparativement à la précédente, et dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à une température de + 5,2°. Après vingt-quatre heures de séjour de 4 grammes acide borique cristallisé, et 5 grammes d'acide tartrique, également cris-

tallisé dans 50 grammes d'eau distillée, je recherchai la quantité d'acide borique dissous par la méthode employée précédemment. Le filtre pesoit 1, 40 grammes; après l'opération, son poids étoit de 3,45 grammes, ce qui donne 2,05 grammes d'acide borique non attaqué, d'où il faut retrancher 0,35 grammes pour l'augmentation de poids du filtre, indiquée par un second filtre de comparaison. Le résidu d'acide borique pesoit donc 1,70. Par conséquent, 50 grammes d'eau contenant 5 grammes d'acide tartrique, ont dissous 2,30 grammes d'acide borique, tandis que la même quantité d'eau distillée n'en a dissous que 1,72 grammes; ainsi la solubilité de l'acide borique s'est trouvée augmentée par la présence de l'acide tartrique. Si cet effet étoit véritablement le résultat d'une combinaison chimique, les deux acides devroient se trouver en proportions telles que l'oxigène de l'un fût en rapport simple avec l'oxigène de l'autre. Or, en faisant abstraction de l'eau de cristallisation, les 2,30 grammes d'acide borique représentent 0,90 oxigène et les 5 grammes d'acide tartrique (abstraction faite également de l'eau de cristallisation de cet acide) en renferment 2,64, de sorte qu'en représentant par 1, l'oxigène de l'acide borique, celui de l'acide tartrique le sera par 3,40. Il étoit peu probable que la combinaison pût s'opérer dans ces proportions, et j'étois d'autant moins porté à le croire, que j'avois eu occasion de m'assurer que la dissolubilité de l'acide borique dans l'acide tartrique n'augmente pas proportionnellement avec la quantité d'acide tartrique; je ne conservai aucun doute quand j'eus extrait la presque totalité de l'acide borique par cristallisation, après une évaporation lente, effectuée à une température de + 35°.

Je crois pouvoir conclure de ce qui précède, que l'acide tartrique et l'acide borique ne peuvent pas contracter d'union chimique, par le seul fait de leur solution simultanée dans l'eau, à une basse température, et si l'augmentation de solubilité de l'acide

borique semble indiquer une véritable réaction, il faut l'attribuer à quelque circonstance physique particulière, comme seroit, par exemple, l'augmentation de l'espace entre les particules, ou le changement de forme des vides, opéré par l'acide tartrique, et qui permettroient à l'acide borique de s'y loger en plus grande proportion.

Cinq grammes d'acide tartrique cristallisé et réduit en poudre, et 2 grammes d'acide borique cristallisé et pulvérisé, ont été mélangés dans une capsule de porcelaine pesant 41,45 grammes. Le mélange des deux acides fut exposé à une douce chaleur, et agité continuellement avec une petite baguette de verre; la matière ne tarda pas à devenir liquide; elle fut laissée exposée à l'action du feu, jusqu'à ce qu'elle eût acquis une consistance solide : alors, elle fut pulvérisée dans la capsule même avec un petit pilon d'agathe. Après avoir détaché avec soin de celui-ci toute la matière qui avoit pu y rester adhérente, la capsule fut de nouveau exposée au même degré de chaleur, et la matière continua d'être remuée jusqu'à dessication parfaite.

La capsule et son contenu desséché pesoient ensemble 47,12 grammes, ce qui donne 5,67 grammes pour le poids des deux acides après l'opération. Ils avoient donc perdu 1,33 grammes.

La matière fut laissée en contact pendant quelques heures avec 30 grammes d'eau distillée froide. La solution étoit incomplète. Le tout fut versé sur un filtre et la portion non dissoute fut lavée sur le filtre même avec un peu d'eau distillée froide. L'eau de lavage fut réunie à première liqueur. La matière qui étoit restée sur le filtre fut séchée et recueillie aussi exactement que possible; elle pesoit 0,22 grammes. Les liqueurs concentrées donnèrent par une première cristallisation des cristaux micacés d'acide borique. Desséchés, ils pesoient 0,43 grammes. Deux nouvelles concentrations successives en fournirent 0,37 grammes. La liqueur évaporée de nouveau, prit

en se refroidissant une consistance sirupeuse, et laissa déposer, au bout de quelques jours, de nouvelles paillettes, que la viscosité du liquide et leur peu de consistance ne permirent pas de recueillir. Enfin, après avoir étendu d'eau, et passé promptement, pour séparer autant que possible l'acide borique, ce résidu fut saturé par l'ammoniaque, et chauffé au rouge dans un creuset de platine. Il ne donna pas sensiblement d'acide borique; j'en ai, au contraire, obtenu abondamment toutes les fois que je n'ai pas poussé aussi loin les cristallisations.

Ainsi dans l'expérience précédente la dessication des acides s'étoit faite avec une perte de 1,33 gram., et j'avois pu retirer par la cristallisation 1,01 gram. d'acide borique. Le résidu étoit un liquide sirupeux incristallisable contenant encore quelques traces d'acide borique. Comment se rendre compte de ces phénomènes? l'acide tartrique chauffé dans le cours de l'opération à plus de 100 degrés, a dû perdre, d'après l'observation de M. Thompson et comme je m'en suis assuré moi-même, les 0,04 de son poids ou 0,20 gramm., et se trouve réduit à 4,80 gramm. Mais puisque le poids total des deux acides, après la dessication, étoit de 5,67 gramm. la quantité d'acide borique doit être donnée par la différence entre ce nombre et 4,80, savoir : 0,86; par conséquent le résidu contenoit 4,80 gramm. d'acide tartrique et 0,86 gramm. d'acide borique. Or, l'on a vu que j'en ai séparé 1,01 par la cristallisation.

En réfléchissant aux conditions mêmes de l'expérience, il est facile de saisir la cause de cette erreur apparente, elle provient de ce qu'à une température peu élevée, l'acide borique cristallisé abandonne la moitié de son eau de cristallisation, comme M. Berzélius l'a annoncé. Or, dans l'expérience précédente, l'acide borique se trouvoit précisément placé dans les circonstances convenables pour que cette déperdition eût lieu. Mais si elle ne s'étoit pas effectuée, le poids de l'acide borique, resté dans le pro-

duit sec de l'opération, au lieu d'être de 0,86, seroit de 1,118, nombre qui diffère peu de 1,01, qui représente la quantité d'acide borique obtenu véritablement, surtout si l'on veut considérer qu'il a été impossible de séparer les dernières parties de cet acide.

Toutes ces données jettent un grand jour sur les phénomènes de l'opération. Mais, pour qu'elle réussisse, il est quelques précautions indispensables que je crois devoir rapporter.

La chaleur doit être bien ménagée; si elle est trop forte la matière se décompose, quelque soin que l'on ait d'ailleurs de la remuer continuellement : on est bientôt averti par l'odeur d'empyreume très-caractéristique que produit la décomposition de l'acide tartrique. Si elle se fait sentir, il faut regarder l'opération comme manquée et la recommencer sur nouveaux frais. A côté de l'inconvénient qui résulte d'une trop grande élévation de température, s'en rencontre un autre; si l'on ne chauffe pas assez, la matière ne se liquéfie qu'imparfaitement, la dessication devient presque impossible à effectuer, et une partie de l'acide tartrique échappe à l'action du feu et cristallise à la fin des évaporations. Avec un peu d'habitude on saisit parfaitement le point convenable. Aussi, après quelques essais, je connoissois tellement le degré de chaleur nécessaire, que l'aspect seul de la matière me guidoit pour augmenter ou diminuer le feu.

Lorsqu'après son ramollissement, la matière vient à se sécher, elle se prend en une masse solide cassante, et si on la pèse à cette époque, on trouve qu'elle n'a pas éprouvé toute la perte dont elle est susceptible. Il faut, pour arriver au résultat que j'ai annoncé, pulvériser la matière dans la capsule même en ne négligeant aucune précaution pour éviter toute déperdition, et la sécher de nouveau en l'agitant continuellement. Si elle se ramollisoit assez pour se réduire en pâte, ce seroit une preuve que dans le principe elle n'auroit pas été assez chauffée. Il faudroit pulvériser une se-

conde fois pour pouvoir procéder à sa dessication parfaite. L'opération est assez longue à terminer, l'acide borique abandonne lentement son eau de cristallisation et ceci explique pourquoi la séparation des dernières particules d'eau est si longue à effectuer : elle doit en effet se faire avec beaucoup de lenteur, car l'acide borique, étant refroidi chaque fois qu'il est ramené du fond de la capsule à la surface de la matière, reçoit moins immédiatement l'action du feu et se trouve d'ailleurs défendu par l'acide tartrique qui l'environne de toute part.

Jusqu'à présent, je n'ai pas cherché à rendre compte de la perte qui s'est produite pendant la dessication des deux acides. On a vu que l'acide tartrique abandonne une partie de l'eau qu'il contient, et que l'acide borique laisse exhaler la moitié de son eau de cristallisation ; mais ces deux causes de déperdition sont bien éloignées de rendre raison de la déperdition qui s'est produite, elles ne forment qu'un total 0,458, tandis que la perte est réellement de 1,33 grammes ; mais, puisqu'il ne reste dans le produit de l'opération que 1,118 grammes d'acide borique, il devient probable que l'excédent a été volatilisé pendant l'opération. Je me suis assuré, en opérant dans une petite cornue de verre, qu'il se sublimoit en effet de l'acide borique qui s'attache en écailles blanches et micacées à la voûte de la cornue. La perte éprouvée dans l'opération, se trouve théoriquement représentée par 0,882 gram. d'acide borique volatilisé, 0,258 gr. constituant la moitié de l'eau de cristallisation de l'acide borique resté dans le produit séché, 0,20 gr. d'eau provenant de la décomposition de l'acide tartrique, ce qui donne un total de 1,34 gr. et s'accorde parfaitement avec les résultats de l'expérience.

En résumé, l'expérience précédente a prouvé qu'en chauffant ensemble un mélange d'acide borique et d'acide tartrique, jusqu'à dessication parfaite, une partie de l'acide borique est volatilisée et

que l'autre reste mêlée à l'acide tartrique ; que ce dernier acide éprouve lui-même, de la part de la chaleur, une altération particulière dont le résultat est la déperdition des 0,04 de son poids ; que la perte qui se fait pendant l'opération est représentée exactement par l'acide borique volatilisé, par la moitié de l'eau de cristallisation de l'acide borique resté dans le mélange, enfin par l'eau qui provient de l'altération de l'acide tartrique.

Considérée sous un point de vue plus général, cette expérience démontre que l'acide borique et l'acide tartrique ne peuvent pas contracter d'union chimique par le seul fait de la liquéfaction simultanée des deux acides au moyen de la chaleur.

Cinq grammes d'acide tartrique et 2 grammes d'acide borique furent pulvérisés ensemble dans un mortier de porcelaine. La poudre qui en résulta, fut introduite dans un flacon bouché à l'émeril. Un mois après, les deux acides n'avoient encore exercé aucune action l'un sur l'autre; ils avoient conservé leur état pulvérulent et leurs particules n'avoient contracté entre elles aucune adhérence.

Des quantités d'acide tartrique et d'acide borique égales aux précédentes, furent pulvérisées et abandonnées à l'action d'un air moyennement humide. Au bout de quelques jours, la masse s'étoit légèrement humectée; les particules de poudre adhéroient les unes aux autres sans, toutefois, être assez humides pour former une pâte. Je transportai la capsule qui contenoit le mélange dans une cave humide; vingt-quatre heures après, je trouvai les acides liquéfiés : ils formoient un liquide épais dans lequel on pouvoit observer beaucoup de particules cristallines d'acide borique. Je pesai alors la capsule et la masse, et je trouvai une augmentation de poids de 9,85 grammes, qu'on ne sauroit attribuer qu'à l'absorption de l'eau atmosphérique. En prolongeant le séjour à la

cave, le poids augmenta encore, et la liquéfaction devint plus complète; mais l'acide borique ne se dissolvit jamais entièrement.

Comparativement à l'expérience précédente, de l'acide tartrique fut abandonné à la cave pendant quelques jours: il avoit attiré l'humidité, et s'étoit pelotonné sans devenir liquide.

Les observations précédentes démontrent que l'acide tartrique et l'acide borique pulvérisés, n'exercent aucune action l'un sur l'autre à la température ordinaire, pourvu qu'ils soient soustraits à l'humidité atmosphérique;

Que le mélange des deux acides peut attirer l'humidité de l'air; que, si celui-ci n'est pas très-humide, l'action est semblable à celle qu'il exerceroit sur l'acide tartrique seul; que, dans une atmosphère saturée de vapeurs aqueuses, le mélange se liquéfie tandis que l'acide tartrique seul ne présente rien de semblable.

Il est difficile de ne pas voir dans ce phénomène l'indication d'une véritable action chimique entre les deux acides. L'explication que M. Vogel en a donnée, ne me paroît pas satisfaisante. Je ne crois pas que l'on puisse assimiler ce qui se passe dans cette circonstance au ramollissement de l'acide tartrique par le sulfate de soude. Outre que le sulfate de soude contient toujours de l'eau interposée, il renferme encore une grande quantité d'eau de cristallisation qu'il retient bien foiblement, puisqu'un air, déjà chargé d'humidité, peut s'en emparer. On conçoit que l'acide tartrique puisse s'y unir et s'y dissoudre. Les circonstances sont toutes différentes, en substituant, au sulfate de soude, l'acide borique cristallisé, dont les cristaux peu volumineux peuvent être desséchés parfaitement par un séjour prolongé dans une étuve, et ne s'effleurissent pas à l'air. Ces observations démontrent une plus grande affinité entre l'eau et l'acide borique qu'entre l'eau et le sulfate de soude, et peuvent faire présumer que la liquéfaction de l'acide tartrique,

lors de son mélange avec l'acide borique, n'est pas produite par l'eau de cristallisation de l'acide borique, mais se trouve déterminée par l'absorption de la vapeur aqueuse de l'atmosphère.

Ce seul fait de la liquéfaction des deux acides est-il lui-même un indice suffisant de leur combinaison? Je ne pense pas qu'il soit possible de l'expliquer autrement; mais il faudra admettre en même temps que la combinaison est déterminée par des affinités bien peu énergiques, puisque la cohésion de l'acide borique suffit pour déterminer sa séparation, quand on vient à concentrer les liqueurs. Cette opinion est en contradiction manifeste avec les conclusions que j'ai été conduit à tirer de mes premières expériences. Si les acides agissent véritablement l'un sur l'autre, quand on expose leur mélange à l'air humide, cette réaction doit s'opérer bien plus facilement encore, quand on les présente l'un à l'autre à l'état de dissolution, et si les acides ou du moins leurs élémens ne s'y trouvent pas dans des rapports simples, ne faudra-t-il pas l'attribuer à la foiblesse des affinités, ou plutôt à quelque changement dans l'état physique de la liqueur?

De l'action de l'acide borique sur le bitartrate de potasse.

L'augmentation de solubilité que la crème de tartre acquiert par son union avec l'acide borique, nous présente un phénomène des plus singuliers, dont, jusqu'à ce jour, il n'a été donné aucune explication satisfaisante. Les chimistes qui l'ont étudié, se sont contentés de constater la réaction chimique et la formation d'un nouveau composé; mais quand ils ont voulu déterminer quelle étoit sa nature intime, ils n'ont basé leur opinion que sur des raisonnemens plus ou moins ingénieux sans l'étayer du secours d'expériences rigoureuses. Avant d'exposer celles que j'ai tentées pour jeter quelque jour sur cette partie de la science, je crois

devoir rappeler succinctement les diverses théories qui ont été proposées, et les preuves dont on les a appuyées.

M. Destouches (1) admet que l'acide tartrique perd une partie de l'action qu'il exerçoit sur le tartrate neutre de potasse qui reprend alors une partie de sa solubilité, et il se fonde sur cela, que l'acide borique peut se combiner à l'acide tartrique; que l'alcool ne sépare pas l'excès d'acide borique de la crème de tartre, après que la combinaison s'est opérée; enfin, sur ce que l'eau ne produit pas de départ entre le nouveau composé et le tartrate rapproché de l'état neutre; mais si l'action de l'alcool sur la crème de tartre soluble prouve qu'il y a véritablement combinaison chimique, ce qui, au reste, n'avoit pas besoin d'être confirmé, quelle raison l'auteur a-t-il eue d'admettre la formation d'un tartrate acidule intermédiaire entre le sel végétal et la crème de tartre, et dont l'existence est inadmissible jusqu'à ce qu'on soit parvenu à l'isoler, ou à le former directement par l'union de l'acide tartrique et de la potasse en proportions convenables? et encore cette théorie ne rendroit pas raison de la différence qui existe entre la solubilité de la crème de tartre soluble et celle des nouveaux composés.

M. Thévenin, dans une thèse présentée à l'École de Pharmacie en août 1816, rappelle la théorie de M. Destouches, et en propose une nouvelle sans paroître bien convaincu de son exactitude et sans faire de choix entre les deux. Cependant la théorie de M. Thévenin est sans contredit bien préférable à celle de M. Destouches, elle consiste à regarder la transformation de la crème de tartre ordinaire en crème de tartre soluble, comme le résultat de l'union de l'acide borique avec l'excès d'acide tartrique du bitartrate, d'où résulteroit la formation d'une certaine quantité de

(1) Bulletin de Parmacie, tom. Ier, pag. 468.

tartrate neutre de potasse et d'un composé d'acide borique et d'acide tartrique.

M. Vogel (1) admet qu'il y a combinaison entre l'acide borique et la crème de tartre, et base son opinion sur l'action exercée sur le nouveau composé par l'alcool rectifié qui n'en sépare pas d'acide borique, soit par simple dissolution, soit par la distillation. Enfin, M. Meyrac (2) adopte la même explication du phénomène, en se basant sur les différences de propriétés de la crème de tartre soluble et de la crème de tartre ordinaire.

Le résumé que je viens de tracer, expose suffisamment quel étoit l'état de la question, au moment où j'ai commencé mes recherches. On peut voir que le fait de la réaction chimique, entre l'acide borique et le bitartrate de potasse, s'y trouve démontré ; mais qu'il n'a été fait aucune tentative pour déterminer la composition intime de la crème de tartre soluble, c'est-à-dire les proportions respectives des élémens qui la constituent, et leur mode de combinaison. C'est vers ce double but que j'ai dirigé mes recherches.

Dix grammes de crème de tartre pulvérisée et 2 grammes d'acide borique cristallisé et réduit en poudre, furent mêles dans une capsule de porcelaine et chauffés à une chaleur modérée. La matière ne présenta qu'à un bien foible degré le phénomène de ramollissement que l'on observe avec les acides borique et tartrique; l'on y ajouta un peu d'eau, la matière se liquefia aussitôt; elle fut desséchée entièrement, pulvérisée dans la capsule même, et laissée sur le feu jusqu'à ce que son poids ne variât plus. Pendant toute la durée de l'opération, la matière fut agitée avec une petite baguette de verre, et toutes les précautions furent prises pour qu'il ne pût s'en perdre.

---

(1) Journal de Pharmacie, 117.

(2) Journal de Pharmacie, 117.

La capsule pesoit seule 73,20 gramm. Après l'opération, son poids et celui du produit étoit de 83,40 gramm.; ce qui indique une perte de 1,80 gramm. En supposant que, dans l'expérience précédente, il se fût formé une combinaison de toute la crème de tartre et de tout l'acide borique, je pouvois considérer la perte qui s'étoit produite, comme le résultat de la mise en liberté de leur eau de cristallisation; mais, dans ce cas même, je ne pouvois expliquer qu'une déperdition de 1,38 gramm., représentant l'eau de cristallisation de la crème de tartre d'une part, et celle de l'acide borique de l'autre. Il me fallut donc rechercher ailleurs d'où pouvoit provenir l'excédent de perte. Je ne pouvois le rapporter qu'à trois causes: 1° à un défaut d'exactitude dans l'analyse de l'acide borique cristallisé; 2° à un défaut d'exactitude dans la composition indiquée de la crème de tartre; 3° à la volatilisation d'une portion d'acide borique.

L'habileté de l'illustre chimiste auquel nous devons l'analyse de l'acide borique et de la crème de tartre, ne me laissoit pas de doute sur l'exactitude des deux premiers résultats : j'avois d'ailleurs eu l'occasion, dans une autre circonstance, de vérifier les expériences analitiques relatives à l'acide borique cristallisé; aussi je n'hésitai pas à rechercher, dans la volatilisation de cet acide, la cause de la diminution de poids que je ne pouvois plus expliquer que de cette manière; et j'avois d'autant plus d'espoir d'y trouver la solution de la difficulté, que j'avois déjà vu l'acide borique se sublimer dans une circonstance à peu près semblable.

J'introduisis par la tubulure dans une petite cornue de verre, un mélange de 10 gramm. de crème de tartre et de 8 gramm. d'acide borique; je nétoyai avec soin la partie supérieure de la cornue pour qu'il n'y restât aucune partie adhérente. Cela fait, j'introduisis une petite quantité d'eau distillée, je rebouchai la tubulure et j'a-

doptai au col de la cornue un long tube de verre destiné à transmettre dans un récipient les produits condensés de la distillation ; je plaçai du feu sous la cornue pour porter la matière à l'ébullition et je le ménageai de manière à ne pas brûler les produits. Bientôt la matière se ramollit, peu à peu la quantité de liquide diminua ; enfin, vers les trois quarts de l'opération, un sublimé écailleux s'attacha au col de la cornue et s'en trouva détaché en grande partie par les goutelettes d'eau qui ruisseloient sur les parois de la cornue et l'entraînèrent dans le récipient. La formation de ce sublimé fut surtout bien prononcée au moment où la matière épaissie devoit avoir une température plus élevée. Je ferai observer que la cornue étoit profonde et que le bouillon de la liqueur ne fut jamais assez fort pour que les particules de matières soulevées par l'ébullition, pussent arriver jusque dans le col de la cornue.

Quand la matière fut entièrement desséchée, je cassai la cornue pour en séparer la panse, et j'en lavai le col avec la liqueur de la distillation. Celle-ci, saturée par la potasse, précipitoit par l'acétate de plomb et le muriate de baryte et contenoit par conséquent de l'acide borique.

Cette expérience prouve qu'il se volatilise de l'acide borique pendant la formation de la crème de tartre soluble, et tout en éclairant la théorie, elle ne donne aucun moyen d'apprécier avec exactitude la quantité d'acide borique qui se volatilise, lorsqu'on prépare la crème de tartre solubre par le procédé ordinaire. En effet, les circonstances de l'opération n'étant plus les mêmes, la quantité d'acide borique volatilisé doit aussi être différente. L'emploi d'un procédé plus exact devenoit indispensable.

Après avoir préparé de la crème de tartre soluble, par le procédé que j'ai déjà décrit, je la calcinai dans un creuset de platine, pour détruire l'acide tartrique. Le résidu fut épuisé par l'eau distillée bouillante. Les liqueurs réunies étoient alcalines. Elles furent

sursaturées par l'acide acétique et portées à l'ébullition, pour chasser l'acide carbonique qui auroit pu rester dans la liqueur ; je saturai celle-ci par la potasse pure, et la précipitai par l'acétate neutre de plomb. Je cessai d'en ajouter dès qu'il ne se fit plns de précipité. Quand celui-ci fut déposé, je décantai la liqueur avec une pipette, et je le lavai à plusieurs reprises par décantation ; après quoi je le desséchai dans un creuset de platine, à une chaleur de 150 degrés environ. J'avois d'abord voulu convertir l'acide borique en sel de chaux ou de baryte, mais la solubilité des borates de ces bases dans l'eau, me fit renoncer à leur emploi. Je craignois que le borate de plomb ne se comportât de même, et, pour éviter toute erreur, j'employai des liqueurs concentrées, et fis les lavages à l'alcool. J'eus des résultats tout-à-fait semblables.

La quantité de borate de plomb que j'ai obtenue ainsi, est loin d'équivaloir à la quantité d'acide borique qui devoit être restée dans la crème de tartre ; ce qui tient à ce qu'il se volatilise de l'acide borique au moment où la décomposition par le feu s'effectue, sans doute à la faveur de la vapeur d'eau produite par la réaction des élémens de l'acide tartrique, les uns sur les autres. Pour m'assurer de la vérité de cette assertion, j'introduisis de la crème de tartre soluble desséchée dans une cornue de verre, et je distillai à feu nu. Le produit liquide de la distillation fut versé sur un filtre mouillé pour en séparer l'huile. Il rougissoit fortement le tournesol. Après avoir été saturé par la potasse pure, il précipitoit par l'acétate de plomb ; ainsi il contenoit, outre l'acide pyrotartrique, une certaine quantité d'acide borique

Trompé dans mes espérances, je dus rechercher un autre moyen de constater les proportions d'acide borique qui étoient restées dans la crème de tartre soluble après sa préparation. Le peu de solubilité de l'acide borique et de la crème de tartre me porta à croire que, s'ils n'étoient pas entièrement convertis en crème de tartre soluble,

comme tout portoit à le croire, je pourrois séparer par l'eau celui des deux qui seroit en excès, sinon d'une manière complète, du moins avec assez de perfection pour me mettre sur la voie.

De la crème de tartre soluble obtenue par le procédé de M. Lartigues avec 10 grammes de crème de tartre et 2 grammes d'acide borique, fut mise en contact avec 50 grammes d'eau distillée froide; la matière s'y délaya sans se dissoudre en entier. Au bout de quelques heures, la liqueur trouble fut versée sur un filtre; il passa un liquide incolore, qui, évaporé à siccité, fournit un produit très-acide, et soluble dans l'eau froide sans laisser de résidu. La matière blanche pulvérulente qui étoit restée sur le filtre, fut lavée à plusieurs reprises à l'eau froide, et enfin dissoute dans une petite quantité d'eau bouillante. Par le refroidissement, il se déposa sur les parois du vase une couche cristalline de bitartrate de potasse.

La crème de tartre soluble obtenue par le procédé de M. Lartigues, ne contient donc pas seulement de la crème de tartre soluble, mais en outre un excès de crème de tartre qui ne s'est combinée. La défectuosité des résultats doit appartenir à quelque défaut même de l'opération, ou à un manque d'acide borique. Considérant que, pendant la formation de la crème de tartre dans l'opération précédente, la matière, quoique liquide, n'a jamais de transparence, je pensai que la dessiccation s'opéroit trop promptement pour que la combinaison pût être complète, et que les circonstances seroient beaucoup plus favorables en employant des quantités d'eau telles que les matières pussent être en dissolution parfaite. J'y trouvois cet autre avantage, que l'acide borique resteroit longtemps en présence de la crème de tartre avant le moment où se manifestent, au plus haut degré, les circonstances de l'opération les plus favorables à sa volatilisation; savoir : la vaporisation de l'eau dans une masse dont la consistance élève la température au-delà de 100 degrés.

En conséquence, je fis l'expérience suivante :

Dix grammes de crème de tartre et 2 grammes d'acide borique furent mis dans une capsule de platine avec 300 grammes d'eau, et le tout fut évaporé à siccité, pulvérisé et desséché complétement à une chaleur douce. Cela fait, le produit fut traité par l'eau froide. Au bout de vingt-quatre heures, la dissolution n'étant pas complète, la liqueur et la partie insoluble furent versées sur un filtre, et la liqueur claire fut évaporée à siccité. Elle donna un produit très-soluble dans l'eau froide. La poudre, restée sur le filtre, après quelques lavages à froid, avoit une saveur foiblement acide. Elle donna des cristaux de tartre par le refroidissement de sa dissolution dans l'eau bouillante.

Ainsi, dans l'essai précédent, si j'obtins comparativement plus de sel soluble que par le procédé du codex, la transformation n'étoit pas encore complète. Je pouvois l'attribuer à ce que l'acide borique étoit en trop foible proportion, ou bien à ce qu'une portion de crème de tartre soluble se décomposoit elle-même sur la fin de l'opération, ou enfin à ce que la combinaison ne s'opéroit pas entre la crème de tartre et une partie de l'acide borique qui devoit alors se volatiliser, ou rester mêlé à l'excès de crème de tartre. Mais je savois qu'il se volatilise de l'acide borique pendant l'opération; je m'assurai que la crème de tartre soluble une fois formée, n'éprouve aucune altération par des dissolutions et des dessications réitérées : d'autre part, en prenant la crème de tartre qui s'étoit refusée à la combinaison, la desséchant à une température de 100 degrés, en prenant un poids déterminé et faisant évaporer, à plusieurs reprises, de l'alcool concentré sur elle à la chaleur de l'ébullition, je trouvai qu'elle n'éprouvoit aucun changement dans son poids, ce qui n'auroit pu manquer d'arriver, si elle eût contenu de l'acide borique libre, puisqu'il se volatilise dans l'alcool bouillant avec une facilité étonnante.

Ces résultats étant obtenus, je cherchai à leur donner plus de précision, en déterminant rigoureusement les proportions de chacun des produits formés pendant l'opération. J'opérai sur les mêmes quantités de matière. L'opération fut commencée dans une capsule de platine. Quand la liqueur fut très-concentrée, je la transvasai dans une petite capsule de porcelaine, et je lavai, à plusieurs reprises, la capsule de platine avec un peu d'eau distillée. Ces eaux de lavage furent reversées successivement dans la capsule de porcelaine. J'évaporai jusqu'à ce que la matière fût devenue friable; je la pulvérisai dans la capsule même, en évitant toute déperdition et la laissai exposée à la chaleur, jusqu'à ce qu'elle fût entièrement sèche. A cette époque, la capsule et la matière pesoient ensemble 83,20 grammes. La tare de la capsule étoit de 73,10 grammes : le poids de la matière étoit donc de 10,10 grammes. J'avois opéré sur 12 grammes. Il s'étoit fait, par conséquent, une perte de 1,90 grammes.

La matière fut laissée en contact avec 40 grammes d'eau froide, pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, je filtrai et lavai une seule fois le résidu insoluble, en versant sur le filtre un peu d'eau distillée. Après sa dissication à 100 degrés, il pesoit 0,98 grammes. C'étoit de la crème de tartre ordinaire.

Ainsi, dans cette opération, 0,98 grammes de crème de tartre ont échappé à la combinaison. En en faisant abstraction, le résidu, au lieu de peser 10,10 grammes, peseroit 9,12 grammes et contiendroit 9,02 grammes de crème de tartre; mais au moment où celle-ci entre en combinaison avec l'acide borique, elle abandonne son eau de cristallisation et son poids se trouve réduit à 8,592 gram. La quantité d'acide borique, contenue dans le résidu, se trouve donc représentée par la différence entre 8,592 grammes, poids de le crème de tartre anhydre, et 9,12, poids total de la masse, c'est-à-dire, par 0,528 grammes.

Mais 0,528 grammes d'acide borique, contiennent 0,391 d'oxigène, et 8,592 grammes de crème de tartre, contiennent 6,343 gram. d'acide tartrique, qui lui-même renferme 3,81 d'oxigène. Or, si l'on suppose que la moitié de l'acide tartrique soit restée unie à la potasse et constitue du tartrate neutre, et que l'autre moitié d'acide tartrique se soit combinée à l'acide borique, l'oxigène de celui-ci sera, à l'oxigène de cette seconde partie d'acide tartrique, comme 0,391 est à 1,905, ou comme 1, est à 4,87; or, dans les tartrates, le rapport de l'oxigène de la base à l'oxigène de l'acide est de 1 à 5, et tel eût été en effet le rapport entre l'oxigène de l'acide tartrique et celui de l'acide borique, si la quantité de celui-ci eût été de 0,491 grammes au lieu d'être de ,528 grammes. Comme ces deux nombres diffèrent très-peu l'un de l'autre, il est permis de présumer que, dans la crème de tartre soluble, l'acide borique remplit les fonctions de base par rapport à l'acide tartrique, et qu'il se forme un tartrate double de potasse et d'acide borique.

J'ajouterai, pour donner plus de poids à ces résultats, que la perte éprouvée dans l'opération précédente se trouve théoriquement représentée par l'eau de cristallisation de la crème de tartre d'une part, et de l'autre par l'eau de cristallisation de l'acide borique resté en combinaison, plus par l'excès d'acide borique, savoir : par 0,42 + 0,45 + 1,105 ou 1,97 grammes. Or, elle a été réellement de 1,90 grammes.

Je ferai observer qu'en répétant un grand nombre de fois cette expérience, j'ai été à même de remarquer une grande différence dans la proportion des produits. J'ai obtenu jusqu'à 3 grammes de crème de tartre qui ne s'étoient pas combinés, ce qui peut dépendre de quelques circonstances de l'opération, de l'emploi, par exemple, d'un peu plus ou d'un peu moins de liquide, ou d'une évaporation plus ou moins vivement poussée. Mais toujours, en éta-

blissan un calcul semblable au précédent, je suis arrivé à la même conclusio.s; j'ai pensé qu'il suffisoit de rapporter les résultats de l'une de ces opérations.

En cherchant les moyens de confirmer le résultat de l'expérience précédente, je fus conduit naturellement à la répéter, en augmentant beaucoup la quantité d'acide borique. Je devois alors transformer en entier la crème de tartre en sel soluble, et je pouvois espérer de séparer l'excès d'acide borique par l'eau froide. En déterminant la perte éprouvée pendant l'opération, la quantité d'acide borique non combinée et non volatilisée et celle de crème de tartre soluble formée, j'avois toutes les données nécessaires pour établir mon calcul. Pour y parvenir, je transformai en crème de tartre soluble, par ébullition dans l'eau, 10 grammes de crème de tartre et 5 grammes d'acide borique, en m'astreignant aux précautions que j'avois prises dans les essais précédens. Quand la matière fut bien sèche, elle pesoit 11,40 grammes : la perte étoit par conséquent de 3,60 grammes. En mettant le produit de l'opération dans l'eau, il se dissolvit entièrement.

Toute la crème de tartre avoit été convertie en sel soluble. Les 10 grammes de crème de tartre retiennent 1,044 d'acide borique supposé cristallisé pour former un borate double ; le poids du résidu doit être dans cette hypothèse de 11,044 grammes dont il faut retrancher l'eau de cristallisation des deux corps, égale à 0,948 grammes. Ce qui porte théoriquement à 10,096 le poids de la crème de tartre soluble. La différence entre ce nombre et celui que l'expérience a donné, est de 1,314 grammes, et ne peut être expliquée que par la présence d'un excès d'acide borique qui n'auroit pas été volatilisé. En effet, en concentrant la liqueur, elle laissa déposer abondamment des cristaux micacés d'acide borique. Il s'étoit dissous dans l'excès d'acide, ce qui ne peut arriver à la crème de tartre quand elle est prédominante, puisque son insolu-

bilité est plutôt augmentée que diminuée par la présence des liqueurs acides.

Je n'avois encore obtenu que des résultats approximatifs ; j'avois été forcé de laisser un peu de crème de tartre soluble adhérente à l'excès de crème de tartre, ou de dissoudre une quantité notable de celle-ci ; quelques précautions que je prisse, il devoit nécessairement s'en dissoudre un peu, et il étoit possible qu'il n'y eût pas compensation exacte entre la crème de tartre soluble restée adhérente à la portion non dissoute et la crème de tartre ordinaire entraînée par la liqueur. Pour confirmer ou rectifier la théorie que j'avois admise provisoirement, je m'occupai de faire une analyse exacte de la crème de tartre soluble, et, pénétré de la difficulté et de l'importance de ce travail, je m'efforçai de lui donner toute l'exactitude possible.

Je pouvois dissoudre la crème de tartre soluble dans l'eau, saturer l'excès d'acide et précipiter par l'acétate de plomb La quantité de borate et de tartrate de plomb, m'auroit indiqué les quantités d'acide borique et d'acide tartrique et par suite celle de potasse, je renonçai à l'emploi de ce moyen. La difficulté de dessécher le tartrate de plomb, et l'incertitude qui règne encore sur sa composition, n'auroit fait accorder que fort peu de confiance aux résultats analitiques.

Le phénomène de la volatilisation de l'acide borique pendant la décomposition de la crème de tartre soluble par le feu, que j'avois eu l'occasion de remarquer précédemment, ne pouvoit me laisser l'espoir de séparer l'acide tartrique par la calcination, et de déterminer ensuite la quantité d'acide borique, en saturant l'excès d'alcali du résidu et précipitant par l'acétate de plomb.

Ne voyant aucun moyen de vaincre la difficulté en l'abordant de front, je me décidai à l'éluder, en recherchant, non plus les proportions d'acides, mais bien celles de potasse et j'arrivai à con-

firmer la théorie que j'avois établie par des expériences moins rigoureuses.

La première condition que j'eus à remplir, fut de me procurer de la crème de tartre soluble pure; je l'obtins par le procédé suivant : après avoir traité par l'eau froide, la crème de tartre soluble obtenue directement avec 10 grammes de crème de tartre et 2 grammes d'acide borique, je concentrai la liqueur, jusqu'à ce qu'elle cessât de laisser déposer un sediment cristallin de crème de tartre sur les parois des vases; j'évaporai alors à siccité; je pulvérisai le produit, et je le laissai exposé à une chaleur de 100 degrés, pour l'avoir parfaitement sec; je procédai à son analyse de la manière suivante :

Je fis dissoudre dans l'eau distillée, 1,90 grammes de crème de tartre soluble; je saturai l'excès d'acide, par l'ammoniaque, et j'ajoutai à la solution un léger excès d'acétate neutre de plomb; je versai le tout sur un filtre, et lavai à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Les eaux de lavage furent ajoutées à la première liqueur, et après les avoir concentrées, j'y fis passer un courant de gaz hydrogène sulfuré; je filtrai et je lavai exactement le sulfure de plomb. Les liqueurs réunies dans une capsule de porcelaine, furent promptement portées à l'ébullition, pour chasser l'excès de gaz hydro-sulfurique. Après quoi j'y ajoutai un grand excès d'acide sulfurique, et je continuai la concentration. Quand il ne resta plus qu'une petite quantité de liquide, je le versai dans un creuset de porcelaine et j'eus le soin de détacher avec un peu d'eau distillée, tout ce qui pouvoit être resté adhérent au vase évaporatoire. Je desséchai à une chaleur douce au bain de sable et je finis par faire rougir le creuset. Je le pesai avant qu'il fut entièrement refroidi pour reconnoître la quantité de sulfate de potasse.

Le creuset avoit été pesé avant l'expérience et j'avois eu la précaution de le faire rougir et de le tarer avant son refroidissement

son poids étoit de 31,27 grammes. Après l'opération, il pesoit 32,14 grammes et contenoit par conséquent 0,87 grammes de sulfate de potasse.

0,87 grammes de sulfate de potasse contiennent 0,47 grammes de potasse qui prendroient 1,326 d'acide tartrique pour être transformés en bitartrate de potasse et former 1,796 gramm. de crème de tartre. La différence entre ce nombre et la quantité de crème de tartre soluble sur laquelle j'avois opéré, doit donner le poids de l'acide borique qui se trouve être de 0,104 grammes. Ainsi 1,90 grammes de crème de tartre soluble seroient formés de potasse 0,47 grammes, d'acide tartarique 1,326 grammes et de 0,104 grammes d'acide borique. Mais 0,104 grammes d'acide borique contiennent 0,0771 grammes d'oxigène et 1,326 grammes d'acide tartrique en contiennent 0,796 grammes. En admettant que la moitié de l'acide tartrique est combinée à la potasse, et l'autre moitié à l'acide borique, on trouvera que le rapport entre l'oxigène de l'acide borique et l'oxigène de l'acide tartrique est de 0,077, à 0,388, ou de 1 à 5,034. C'est précisément celui qui existe entre l'oxigène de la base et celui de l'acide dans les tartrates neutres. On voit par ce qui précède la manière la plus simple et la plus naturelle de se représenter l'état de la combinaison des élémens dans la crème de tartre soluble, consiste à la considérer comme une tartrate double. L'acide borique y remplit les fonctions de base par rapport à l'acide tartrique et forme avec lui un tartre neutre qui se combine au tartrate neutre de potasse. Peut-être sera-t-il utile de rappeler d'une manière succincte les diverses expériences qui ont conduit à établir cette théorie.

Dans un premier essai, j'ai prouvé qu'en préparant de la crème de tartre soluble par le procédé du codex, le poids du produit est plus foible que celui de l'acide borique et de la crème de tartre qui ont servis à le former. La déperdition qui s'est faite, n'est expliquée qu'imparfaitement, en admettant que toute l'eau de cristallisation

des composans s'est dégagée pendant l'opération. J'ai pensé qu'il pourroit bien se volatiliser de l'acide borique et je me suis assuré par une expérience directe qu'en effet il en étoit ainsi ; mais quand j'ai voulu en déterminer la proportion, j'ai été arrêté par cette considération, que la quantité d'acide borique volatilisé ne peut pas être la même en opérant dans une capsule ou dans une cornue. Dans ce dernier cas, les circonstances sont moins favorables à la sublimation de l'acide, que lorsqu'on se sert d'un vase ouvert où la matière présente plus de surface, peut être chauffée plus fortement et agitée pendant toute la durée de l'expérience. J'ai dû m'occuper alors d'un moyen de déterminer la quantité d'acide borique resté dans le produit; je l'ai cherché dans la destruction de l'acide tartrique par le feu ; mais je ne suis pas arrivé à des résultats satisfaisans.

En traitant par l'eau froide la crème de tartre soluble obtenue par le procédé du codex, j'ai trouvé que la majeure partie n'avoit pas été transformée en sel soluble ; ce qu'il faut attribuer à la trop foible proportion d'eau employée. Elle est insuffisante pour dissoudre toute la crème de tartre, et la masse est trop promptement desséchée pour que la combinaison puisse s'opérer complétement ; il est nécessaire ici de compenser la foiblesse de l'affinité par le contact prolongé des élémens dans l'état le plus favorable à la combinaison chimique : Cette théorie acquiert plus de certitude par cette observation, qu'en employant une plus forte proportion d'eau, on obtient comparativement beaucoup plus de crème de tartre soluble. Au reste, le poids des produits n'est pas toujours le même, en opérant sur des quantités semblables ; ce qui s'explique aisément par le peu de tendance qu'a l'acide borique à s'unir à la crème de tartre. La combinaison ne s'effectue que par un contact prolongé : or, quelques circonstances accidentelles, telles que la forme et la nature du vase ou la vitesse de l'ébullition peuvent faciliter ou rendre

plus difficile la combinaison en hâtant ou retardant l'évaporation.

J'ai voulu ensuite reconnoître la nature chimique de la crème de tartre en déterminant la proportion de chacun des produits et je suis arrivé aux résultats suivans. La quantité de crème de tartre soluble est représentée par toute la crème de tartre qui s'est combinée et par une quantité d'acide borique telle que son oxigène est à l'oxigène de la moitié de l'acide tartrique du composé dans un rapport de 1, 5. La perte qui se fait pendant l'opération est produite, d'une part par la mise en liberté de l'eau de cristallisation de l'acide borique et de la crème de tartre qui se sont combinés, et d'autre part par la volatilisation de tout l'excès d'acide borique.

Ces résultats sembloient devoir être confirmés par une opération inverse, consistant à remplacer l'excès de crème de tartre par un excès d'acide borique. Mais l'augmentation de solubilité de celui-ci par les liqueurs acides, s'oppose à ce qu'on puisse déterminer facilement la quantité qui est restée dans la liqueur.

Enfin, par une analyse rigoureuse, je crois avoir prouvé que la crème de tartre soluble, préparée par l'acide borique, est un tartrate double dans lequel l'acide borique remplit les fonctions de base et sature l'excès d'acide du bitartrate de potasse.

Des propriétés de la crème de tartre soluble.

La crème de tartre soluble, préparée par l'acide borique, a une saveur très-acide qui n'est pas désagréable.

Elle n'a pas d'odeur; elle est incolore; elle ne peut pas cristalliser.

Exposée à une chaleur forte, elle se décompose en répandant l'odeur propre à la destruction des tartrates par le feu. Une petite

quantité d'acide borique est volatilisée, entraînée sans doute par la vapeur d'eau. Le résidu est formé de borate et de carbonate de potasse.

Abandonnée à l'air, elle n'en attire pas sensiblement l'humidité.

En versant de l'eau froide sur la crème de tartre soluble, elle se prend d'abord en une masse demi-transparente qui ne tarde pas à se dissoudre. Il ne faut que très-peu d'eau froide pour opérer sa dissolution complète. Elle est plus facilement soluble encore dans l'eau bouillante. La solution exposée à la chaleur se concentre de plus en plus, et lorsqu'elle est recouverte par une forte pellicule, si on la laisse refroidir, elle finit par se prendre en une masse gélatineuse d'un blanc bleuâtre que M. Vogel considère comme un hydrate à 0,34 d'eau.

Si l'on pousse plus loin l'évaporation, la liqueur se réduit en une matière diaphane, solide, qui perd une partie de sa transparence, en achevant de se dessécher. La présence d'un excès d'acide borique ne change rien à la translucidité du résidu; mais s'il contenoit de la crème de tartre à l'état de mélange, il seroit opaque et d'un blanc mat. La dissolution, quelque concentrée qu'elle soit, ne cristallise pas.

Évaporée dans le vide, la solution de crème de tartre soluble se concentre de plus en plus et finit par se convertir en petits fragmens fendillés, un peu transparens, et qui ont quelque ressemblance avec quelques variétés de gomme arabique. Dans cet état, la crème de tartre soluble retient un peu d'eau, qu'elle abandonne tout-à-fait, si, après l'avoir pulvérisée, on la laisse encore pendant quelque temps sous le récépient de la machine pneumatique.

L'alcool ne dissout pas la crème de tartre soluble. Si elle con-

tient un excès d'acide borique, il le dissout (1) ; il entraîne, en outre, un peu de crème de tartre soluble (2), (3) ; il décompose aussi la dissolution aqueuse, en séparant la crème de tartre soluble sous la forme d'un précipité blanc légèrement verdâtre (4).

Si l'on verse un excès d'acide sulfurique dans une dissolution concentrée de crème de tartre soluble, et que l'on fasse chauffer quelques instans, l'acide borique se séparera en cristaux par le refroidissement. Après les avoir séparés, si l'on verse de l'alcool concentré dans la liqueur, il se précipite du sulfate acide de potasse. La liqueur, après avoir été filtrée, ne contient plus que de l'acide tartrique et de l'acide sulfurique. On y retrouve cependant quelques traces de potasse. On peut la reconnoître, en décomposant la liqueur par le feu, lessivant, à plusieurs reprises, le charbon qui en provient, concentrant les lessives et les traitant par l'hydrochlorate de platine. Sans doute, l'acide sulfurique, après avoir éliminé l'acide borique, transforme la crème de tartre en ce composé d'acide tartrique, d'acide sulfurique et de potasse dont M. Fabroni a signalé l'existence. Il est à son tour décomposé par l'alcool qui précipite le sulfate de potasse et ne dissout que l'acide tartrique et l'excès d'acide sulfurique. Le peu de potasse, contenu dans la dissolution alcoolique, s'y trouve probablement à l'état de sulfate acide de cette base et aura été dissous à la faveur de l'eau que contient l'alcool.

L'acide intrique concentré ne décompose pas la crème de tartre

---

(1) Vogel, Journal de Pharmacie.

(2) Destouches, Bulletin de Pharmacie.

(3) Thévenin, thèse en 1816.

(4) Vogel, Journal de Pharmacie.

soluble. Du moins, en faisant évaporer, à plusieurs reprises de l'acide nitrique sur de la crème de tartre soluble à la chaleur de l'ébullition, il ne se fait pas de gaz nitreux.

De toutes les propriétés de la crème de tartre soluble, la plus intéressante sans contredit, est l'état d'indifférence chimique qu'elle peut acquérir dans quelques circonstances ; phénomène dont on ne connoît pas encore d'exemples dans des matières aussi solubles. Dans cet état, elle a perdu entièrement la propriété de se dissoudre dans l'eau froide; mais elle reprend sa solubilité par un séjour de quelques instans dans l'eau bouillante. Elle se présente sous la forme d'une poudre insipide qui se délaie dans la bouche sans s'y dissoudre et sans y produire aucune impression d'acidité. J'ai eu l'occasion d'observer, à plusieurs reprises, ce singulier phénomène, dans le cours de mes expériences. Il s'est présenté, pour la première fois, dans la circonstance suivante. J'avois préparé de la crème de tartre soluble avec dix parties de bitartrate de potasse pur et deux parties d'acide borique, également pur. Je traitai le résidu par l'eau froide pour séparer l'excès de crème de tartre ordinaire, et j'évaporai la liqueur à siccité. Je fus tout étonné, en voulant dissoudre le produit dans l'eau, d'obtenir un résidu insoluble. La portion qui s'étoit dissoute, étoit de la crème de tartre soluble ordinaire. La portion insoluble ne reprit sa solubilité que par l'ébullition dans l'eau, et elle fournit ainsi de la crème de tartre entièrement soluble dans l'eau froide.

Depuis, j'ai vu cette transformation se manifester plusieurs fois, et toujours lors du traitement de la crème de tartre par un excès d'acide borique. L'eau froide laissoit un résidu tout-à-fait insipide et insoluble, et qui reprenoit son acidité et sa solubilité par l'action de l'eau bouillante.

J'ai soumis ce composé à quelques essais que je vais rapporter. 1,82 grammes de cette matière furent dissous dans l'eau bouil-

lante, et la solution fut desséchée jusqu'à ce que le poids du résidu n'éprouvât plus aucun changement. Je le pesai et je trouvai qu'il pesoit encore 1,82 grammes. Il étoit d'ailleurs redevenu soluble. L'opération avoit été faite dans une petite capsule de porcelaine tarée. Je connus ainsi le poids du résidu sans avoir à craindre la perte occasionée trop souvent par le changement de vase. Je conclus de ce premier essai que la transformation de la matière insoluble en crème de tartre soluble, s'étoit opérée sans aucune déperdition.

Pour constater la vérité de ce résultat, je mis dans une capsule de platine un poids donné de matière insoluble, et je versai dessus, à cinq ou six reprises, de l'alcool rectifié que j'évaporai à chaque fois à siccité à la chaleur de l'ébullition. Cela fait, je transvasai la matière dans une capsule de porcelaine, à l'aide d'un peu d'eau, et après sa dessication, je trouvai que son poids n'avoit pas changé, et qu'elle étoit transformée en crème de tartre soluble. Cette seconde expérience vient à l'appui de la première, et prouve, en outre, qu'il n'existoit dans la matière insoluble aucune partie d'acide borique libre, comme les circonstances de sa formation auroient pu le faire soupçonner.

La transformation en crème de tartre soluble, sans changement dans le poids, ne peut s'expliquer que par l'identité dans la nature et la proportion des principes constituans dans l'une et l'autre substance, et je me suis confirmé dans cette opinion, en procédant à l'analyse de cette matière. Je la fis, en en transformant une certaine quantité en sulfate de potasse.

Ainsi, la crème de tartre soluble peut, dans certaines circonstances, perdre entièrement sa solubilité dans l'eau froide. Elle reprend ses propriétés primitives par un séjour de quelques instans dans l'eau bouillante. Cette transformation se fait sans qu'elle éprouve aucun changement dans sa composition chimique. La dif-

férence réside sans doute dans un état particulier de combinaison. C'est le phénomène d'indifférence chimique qui a été signalé pour d'autres substances. Vainement j'ai cherché à déterminer les circonstances qui déterminent la transformation. Je l'ai vue se produire dans des circonstances très-différentes. Je l'ai obtenue presque toujours, en préparant la crème de tartre soluble avec un grand excès d'acide borique; mais je ne puis attribuer à la présence de l'acide borique la production du phénomène, puisque j'ai vu de la crème de tartre soluble déjà faite, perdre sa solubilité par une nouvelle dissolution et dessication.

La difficulté d'obtenir à volonté cette matière, et la nécessité où je me suis trouvé d'en employer une partie à des recherches analitiques, ne m'a pas permis d'en présenter une grande quantité à l'examen de l'École. J'ai l'honneur de mettre sous ses yeux tout ce qui m'en est resté. J'y ai joint un peu de cette matière rendue à ses propriétés primitives, par son ébullition dans l'eau.

De la préparation de la crème de tartre soluble.

La foiblesse de l'action que l'acide borique et l'acide tartrique exercent l'un sur l'autre, rend leur combinaison assez difficile à effectuer. Pour parvenir à les combiner, il faut les présenter l'un à l'autre dans un état de division convenable, et faciliter en outre la réaction, par une élévation de température soutenue et un contact très-prolongé. On remplit ces conditions en employant une quantité d'eau telle, que les matières soient tenues en dissolution pendant toute l'opération, et que l'évaporation dure assez de temps pour que toute la crème de tartre puisse entrer en combinaison avec l'acide borique. Il résulte nécessairement de ces prin-

cipes que les proportions relatives d'acide borique et de crème de tartre doivent varier, suivant les doses que l'on voudra en préparer, et la nature ou la forme des vases dont on fera usage ; car ces deux circonstances auront pour effet de prolonger ou de diminuer la durée du contact et par suite les chances favorables à la combinaison. Aussi est-il impossible d'indiquer des doses de crème de tartre et d'acide borique qui puissent être constamment les meilleures possibles; chaque pharmacien devra se faire une formule particulière, fondée sur sa pratique journalière et qu'il aura bientôt acquise après quelques essais.

L'expérience a prouvé que l'emploi d'un excès d'acide borique est fort avantageux. Il enveloppe en quelque sorte plus exactement les particules de crème de tartre, et la combinaison se fait beaucoup plus promptement. Si la proportion d'acide borique n'est pas trop considérable, tout l'excès en sera volatilisé pendant l'opération, et quand bien même il en resteroit dans le produit, ce seroit un léger inconvénient; sa saveur est trop foible et son action sur l'économie animale trop peu prononcée pour qu'il puisse changer sensiblement les propriétés médicales de la crème de tartre soluble.

Voici la formule pour la préparation de la crème de tartre soluble qui doit réussir le plus constamment.

On prendra 1 partie d'acide borique, 4 de crème de tartre et 24 parties d'eau ; on opérera la dissolution à la chaleur de l'ébullition et l'on entretiendra la liqueur bouillante jusqu'à ce qu'elle soit en grande partie évaporée. A cette époque, on ménagera le feu et l'on agitera continuellement la matière jusqu'à ce qu'elle soit devenue solide et presque cassante. Dans cet état, on l'essaiera par l'eau froide. Si elle s'y dissout en entier, on regardera l'opération comme terminée; on achèvera la dessication à l'étuve et on réduira la crème de tartre soluble en poudre pour s'en servir au besoin.

S'il arrivoit que le produit ne fût pas entièrement soluble dans

l'eau, il faudroit le délayer dans deux fois son poids de ce liquide froid, filtrer et évaporer de nouveau à siccité. La matière restée sur le filtre seroit de la crème de tartre ordinaire; on la conserveroit pour une nouvelle opération.

La crème de tartre soluble que l'on obtient ainsi, contient un peu de crème de tartre ordinaire, mais en trop foible proportion pour que l'on doive en tenir compte dans l'emploi médical.

Il est important d'employer à la préparation de la crème de tartre soluble de l'acide borique séparé par des cristallisations répétées de l'acide sulfurique et du sulfate de soude. La présence de ces deux corps nuiroit à la bonne qualité du produit; le sulfate de soude par la saveur amère et désagréable qui lui est propre et l'acide sulfurique en remplaçant l'acidité franche et agréable de la crème de tartre soluble par l'acidité âpre et styptique des acides minéraux.